



REC'D CT/PTC 07 JUN 2005

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

EPO - DG1

04 DEC 2003

112

REC'D 18 FEB 2004	
WIPO	PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 23. SEP. 2003

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni

BEST AVAILABLE COPY

Patentgesuch Nr. 2002 2089/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Plättchenförmige Pigmente auf Aluminiumbasis.

Patentbewerber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.

Klybeckstrasse 141

4057 Basel

Anmeldedatum: 10.12.2002

Voraussichtliche Klassen: C09C

Plättchenförmige Pigmente auf Aluminiumbasis

Die vorliegende Erfindung betrifft Aluminiumplättchen, umfassend

(A1) eine aus SiO_y bzw. SiO_2 bestehende Schicht,

5 (B) eine aus Aluminium bestehende Schicht auf der Schicht (A1) und

(A2) eine aus SiO_y bzw. SiO_2 bestehende Schicht auf der Schicht (B), wobei

0,95 ≤ y ≤ 1,8, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Farben, elektrostatischen Beschichtungen, im Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, in Glasuren für Keramiken und Gläser, im Sicherheitsdruck und zur Herstellung von Interferenz-Pigmenten.

Aluminiumplättchen, die mittels PVD (Physical Vapor Deposition) mit SiO- bzw. SiO₂-Schutzschichten bedampft werden, sind bekannt.

15 WO00/69975 offenbart Aluminiumplättchen, umfassend

(a) eine Schicht aus einem Dielektrikum, wie Siliciummonoxid oder Siliciumdioxid,

(b) eine Schicht aus einem Metall, wie Aluminium,

(c) eine Schicht aus einem Dielektrikum, wie Siliciummonoxid oder Siliciumdioxid. Die Dicke der Schichten aus dem Dielektrikum ist derart, dass die optischen Eigenschaften des Metalls nicht wesentlich beeinflusst werden, das heisst im Bereich von 10 bis 20 nm.

US-A-6,013,370 offenbart Aluminiumplättchen, umfassend

(a) eine Schicht aus einem Dielektrikum, wie Siliciumdioxid,

(b) eine Schicht aus einem Metall, wie Aluminium,

25 (c) eine Schicht aus einem Dielektrikum, wie Siliciumdioxid. Die Dicke der Schichten aus dem Dielektrikum ist derart, dass die optischen Eigenschaften des Metalls nicht wesentlich beeinflusst werden, das heisst im Bereich von 50 bis 200 nm.

30 In Beispiel 2 von WO00/24946 ist die Herstellung von mit SiO beschichteten Aluminiumflakes beschrieben. Die Dicke der SiO-Schutzschicht beträgt gemäss Beschreibung 15 nm oder weniger.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man zu Metallplättchen mit hellerem Aussehen und hoher Brillanz im Vergleich mit den aus dem Stand der Technik bekannten Aluminiumplättchen kommt, wenn die Schichtdicke der SiO_y - bzw. SiO_2 -Schicht im Bereich von 200 bis 350 nm, vorzugsweise 250 bis 300 nm liegt, wobei $0,95 \leq y \leq 1,8$, bevorzugt $1,4 \leq y \leq 1,8$ ist.

- Die vorliegende Erfindung betrifft folglich Aluminiumplättchen, umfassend
- (A1) eine aus SiO_y bestehende Schicht,
 - (B) eine aus Aluminium bestehende Schicht auf der Schicht (A1) und
 - 10 (A2) eine aus SiO_y bestehende Schicht auf der Schicht (B), wobei $0,95 \leq y \leq 1,8$,
bzw. Aluminiumplättchen, umfassend
 - (D1) eine aus SiO_2 bestehende Schicht,
 - (B) eine aus Aluminium bestehende Schicht auf der Schicht (D1) und
 - (D2) eine aus SiO_2 bestehende Schicht auf der Schicht (B), wobei die Schichtdicke der SiO_2 -
 - 15 Schicht 200 bis 350 nm, vorzugsweise 250 bis 300 nm beträgt, ein Verfahren zu deren
Herstellung sowie deren Verwendung in Farben, elektrostatischen Beschichtungen, im
Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, in Glasuren für Keramiken
und Gläser und im Sicherheitsdruck sowie zur Herstellung von Effektpigmenten.
 - 20 „ SiO_y mit $0,95 \leq y \leq 1,80$ “ bedeutet, dass das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im
Mittelwert von 0,95 bis 1,80 beträgt.

- Der Begriff „Aluminium“ umfasst gemäss der vorliegenden Erfindung Aluminium sowie Legierungen von Aluminium. Legierungen von Aluminium sind beispielsweise von G.
- 25 Wassermann in Ullmanns Enzyklopädie der Industriellen Chemie, 4. Auflage, Verlag
Chemie, Weinheim, Band 7, S. 281 bis 292 beschrieben. Besonders geeignet sind die in der
WO00/12634, insbesondere S. 10 bis 12 beschriebenen korrosionsstabilen
Aluminiumlegierungen, die neben Aluminium Silicium, Magnesium, Mangan, Kupfer, Zink,
Nickel, Vanadium, Blei, Antimon, Zinn, Cadmium, Bismuth, Titan, Chrom und/oder Eisen in
 - 30 Mengen von weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% enthalten.

-
- Die Aluminiumplättchen weisen einen Aluminiumkern mit zwei im wesentlichen parallelen
Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, auf, wobei die parallelen
Flächen, nicht jedoch die Seitenflächen mit Siliciumoxid beschichtet sind. Des weiteren
-
- 35 weisen die mit Siliciumoxid beschichteten Aluminiumplättchen eine Länge von 2 μm bis
5 mm, Breite von 2 μm bis 2 mm und Dicke von 410 bis 1100 nm sowie einem Verhältnis

Länge zu Dicke von mindestens 2 : 1 auf. Die Aluminiumplättchen weisen bevorzugt Längen und Breiten von 5 bis 20 μm auf. Das Verhältnis von Länge zu Dicke beträgt von etwa 2:1 bis etwa 1000:1. Das Verhältnis Länge zu Breite beträgt von 3:1 bis 1:1.

- 5 Die SiO_y -Schicht kann zur Erhöhung der Wetterstabilität und Lichtehtheit bei einer Temperatur von mehr als 200°C, vorzugsweise von mehr als 400°C und weniger als 600 °C, mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas in eine SiO_2 -Schicht umgewandelt werden. Beispielsweise können mit SiO_y ($y = 1$) beschichtete Aluminiumplättchen durch mehrstündiges Erhitzen auf 500 - 600 °C in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre in mit SiO_y (y = 1,4 bis 1,8) bzw. mit SiO_2 beschichtete Aluminiumplättchen umgewandelt werden. Hierbei bildet sich, sofern nicht das gesamte SiO_y in SiO_2 umgewandelt wird, auf der Oberfläche der SiO_y -Schicht eine SiO_2 -Schicht, wobei y graduell zur Aluminiumschicht hin abnimmt.
- 10
- 15 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft daher Aluminiumplättchen, umfassend
(C1) eine aus SiO_2 bestehende Schicht,
(A1) eine aus SiO_y bestehende Schicht auf der Schicht (C1),
(B) eine aus Aluminium bestehende Schicht auf der Schicht (A1),
20 (A2) eine aus SiO_y bestehende Schicht auf der Schicht (B) und
(C2) eine aus SiO_2 bestehende Schicht auf der Schicht (A2), wobei
0,95 $\leq y \leq 1,8$, vorzugsweise 1,4 $\leq y \leq 1,8$ ist.

- 25 Die Schichtdicke der aus Aluminium bestehenden Schicht (A) beträgt im allgemeinen 10 bis 100 nm, vorzugsweise 30 bis 50 nm.

- 30 Die Schichtdicke der aus SiO_y bestehenden Schichten (A1) und (A2) bzw. die Schichtdicke der aus SiO_2 bestehenden Schichten (D1) und (D2) bzw. die Schichtdicke der aus SiO_y bestehenden Schicht (A1) und der aus SiO_2 bestehenden Schicht (C1) bzw. die Schichtdicke der aus SiO_y bestehenden Schicht (A2) und der aus SiO_2 bestehenden Schicht (C2) beträgt, sofern die Aluminiumplättchen das Endprodukt darstellen, 200 bis 350 nm, vorzugsweise 250 bis 300 nm und, sofern die Aluminiumplättchen ein Zwischenprodukt für Interferenzpigmente darstellen, 200 bis 500 nm. Besonders bevorzugt ist, sofern die Aluminiumplättchen das Endprodukt darstellen, für SiO_y mit y etwa 1 eine Dicke von etwa
35 250 \pm 10 nm und für SiO_2 eine Dicke von etwa 300 \pm 10 nm.

Die vorzugsweise verwendete TiO_2 -Schicht wird bevorzugt nasschemisch aufgebracht. Die Dicke der TiO_2 -Schicht beträgt im allgemeinen 5 bis 100 nm, vorzugsweise 10 bis 25 nm. (siehe beispielsweise US-B-3,553,001, WO98/53011 und dort zitierte Literatur).

- 5 Zur Erhöhung der Farbstärke kann sich auf dem Metalloxid mit hoher Brechzahl ein Metalloxid mit niedriger Brechzahl befinden. Unter einem Metalloxid mit niedriger Brechzahl wird ein Metalloxid mit einer Brechzahl von kleiner als etwa 1,65 verstanden. Das Metalloxid mit niedriger Brechzahl wird bevorzugt aus SiO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , B_2O_3 oder einer Mischung daraus ausgewählt, wobei gegebenenfalls Alkali- oder Erdalkalioxide als zusätzliche Bestandteile
- 10 enthalten sein können.

- Die Interferenzpigmente werden erhalten, indem man die mit SiO_2 bzw. SiO_x beschichtete Aluminiumplättchen in Wasser suspendiert und mit einem Metalloxidhydrat mit hoher Brechzahl und gegebenenfalls einem Metalloxidhydrat mit niedriger Brechzahl durch Zugabe und
- 15 Hydrolyse der entsprechenden, wasserlöslichen Metallverbindungen mittels üblicher Verfahren beschichtet, wobei durch gleichzeitige Zugabe von Säure oder Base der für die Fällung des jeweiligen Metalloxidhydrates notwendige pH-Wert eingestellt und konstant gehalten wird und anschließend das beschichtete Trägermaterial aus der wäßrigen Suspension abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls kalziniert wird (siehe beispielsweise DE 1959988, DE 2215191,
- 20 DE2244298, DE2313331, DE2522572, DE 3137808, DE3137809, DE 3151343, DE3151355, DE3211602, DE3235017, WO93/08237 und WO98/53011).

- Anstatt der Schicht aus dem Metalloxid mit hoher Brechzahl kann eine Kohlenstoffschicht, vorzugsweise eine diamantartige Kohlenstoffschicht bzw. ein diamantartiges Netzwerk, auf
- 25 die mit SiO_x bzw. SiO_2 beschichteten Flakes mittels üblichen Verfahren, wie Sputtern, Laserverdampfung, Impulsentladungs-Rail-Gun, Kathoden-Lichtbogenabscheidung, Pulverübertragung in einem mechanisch oder magnetisch gerührten Teilchenbett und chemisches Aufdampfen im Fliessbett, aufgebracht werden. Verfahren und Vorrichtungen sind beispielsweise in US-B-6,241,858 beschrieben.

- 30 Die Beschichtung der mit SiO_x bzw. SiO_2 beschichteten Flakes mit einer diamantartigen Kohlenstoffschicht bzw. einem diamantartiges Netzwerk kann beispielsweise nach einem in der EP-A-1034320-beschriebenen Verfahren bzw. Vorrichtung erfolgen, umfassend die Bereitstellung eines kapazitiv gekoppelten Reaktorsystems, umfassend zwei Elektroden in einer evakuierbaren Reaktionskammer,
- 35 das Positionieren einer Mehrzahl der Teilchen in der Nähe einer der Elektroden; das Evakuieren der Kammer,



Die erfindungsgemässen Aluminiumplättchen können in den für bekannte Aluminiumplättchen üblichen Anwendungen eingesetzt werden. Beispielhaft sei die Verwendung der erfindungsgemässen Aluminiumplättchen in Farben, elektrostatischen Beschichtungen, im Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, in Glasuren für Keramiken und Gläser und im Sicherheitsdruck genannt.

Es ist weiterhin möglich, die fertigen Aluminiumplättchen einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbehandlung bzw. Nachbeschichtung kommen beispielsweise die in EP-A-477433, EP-A-826745 oder EP-A-1084198 beschriebenen Verfahren in Frage.

Des weiteren können die Aluminiumplättchen durch Beschichtung mit weiteren Schichten in Interferenzpigmente umgewandelt werden. Der grundsätzliche Aufbau derartiger Pigmente ist beispielsweise in den folgenden Patenten beschrieben: EP-A-571836, EP-B-571836, EP-A-708154, EP-A-768343, EP-A-1025168 oder WO00/34395.

Vorzugsweise befindet sich auf der SiO_2 -Schicht bzw. auf der SiO_y -Schicht, vorzugsweise $\text{SiO}_{1,4}$ -Schicht ein Metalloxid mit einem hohen Brechungsindex. Unter einem Metalloxid mit hoher Brechzahl wird ein Metalloxid mit einer Brechzahl von grösser als etwa 1,65 verstanden. Beispiele für ein derartiges dielektrisches Material sind Zinksulfid (ZnS), Zinkoxid (ZnO), Zirkoniumoxid (ZrO_2), Titandioxid (TiO_2), Titannitrid, Kohlenstoff, Indiumoxid (In_2O_3), Indium-Zinn-Oxid (ITO), Tantalpentoxid (Ta_2O_5), Chromoxid (Cr_2O_3), Ceroxid (CeO_2), Yttriumoxid (Y_2O_3), Europiumoxid (Eu_2O_3), Eisenoxiden, wie Eisen(II)/Eisen(III)oxid (Fe_3O_4) und Eisen(III)oxid (Fe_2O_3), Hafniumnitrid (HfN), Hafniumcarbid (HfC), Hafniumoxid (HfO_2), Lanthanoxid (La_2O_3), Magnesiumoxid (MgO), Neodymoxid (Nd_2O_3), Praseodymoxid (Pr_6O_{11}), Samariumoxid (Sm_2O_3), Antimontrioxid (Sb_2O_3), Siliciummonoxide (SiO), Selentrioxid (Se_2O_3), Zinnoxid (SnO_2), Wolframtrioxid (WO_3) oder Kombinationen davon. Das Metalloxid mit hoher Brechzahl wird bevorzugt aus TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , ZnO oder einem Gemisch aus diesen Oxiden oder einem Eisentitanat, einem Eisenoxidhydrat, einem Titansuboxid oder einer Mischung bzw. Mischphase dieser Verbindungen oder Titannitrit ausgewählt.

das Einwirkenlassen von Hochfrequenzenergie auf die in der Nähe der Teilchen befindliche Elektrode und das Erden der anderen Elektrode,

das Einführen einer kohlenstoffhaltigen Quelle, beispielsweise Kohlenwasserstoffgasen, wie Acetylen, Methan, Butadien und deren Mischungen, in die Reaktionskammer, wodurch ein

5 reaktive Spezies umfassendes Plasma in der Nähe der Mehrzahl der Teilchen gebildet wird, und weiterhin die Bildung einer Ionenwolke um die geerdete Elektrode,

das Bewegen der Flakes auf eine Weise, durch die deren Oberflächen den reaktiven Spezies im Plasma ausgesetzt wird, während die Teilchen im wesentlichen in der Ionenwolke gehalten werden.

10 Das diamantartige Netzwerk kann aus Kohlenstoff bestehen und gegebenenfalls ein oder mehrere Komponenten umfassen, die aus Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Silicium, Schwefel, Titan und Kupfer bestehen.

Die nach diesem Verfahren erhältlichen Pigmente sind neu und bilden einen weiteren

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch Pigmente auf Basis der erfindungsgemässen Aluminiumplättchen, umfassend auf der Schicht (A1) und (A2) bzw. auf der Schicht (C1) und (C2), vorzugsweise auf der gesamten Oberfläche der Aluminiumplättchen eine aus

20 Kohlenstoff, vorzugsweise diamantartigen Kohlenstoff, bestehende Schicht (E), bzw.

Pigmente auf Basis der erfindungsgemässen Aluminiumplättchen, umfassend auf der Schicht (D1) und (D2), vorzugsweise auf der gesamten Oberfläche der Aluminiumplättchen eine aus Kohlenstoff, vorzugsweise diamantartigen Kohlenstoff, bestehende Schicht (E).

25 Die Dicke der Kohlenstoffschicht beträgt im allgemeinen 10 bis 150 nm, vorzugsweise 30 bis 70 nm.

Des weiteren können die mit SiO_Y bzw. SiO_2 beschichteten Aluminiumplättchen, wie in EP-A-0 982 376 beschrieben, mit einer mit Stickstoff dotierten Kohlenstoffschicht beschichtet

30 werden. Das in der EP-A-0 982 376 beschriebene Verfahren umfasst die folgenden Schritte:

(a) das Suspendieren der mit SiO_Y bzw. SiO_2 beschichteten Aluminiumplättchen in einer Flüssigkeit,

(b) gegebenenfalls die Zugabe eines Oberflächenmodifizierungsmittels und/oder eines Polymerisationskatalysators,



(c) vor oder nach Schritt (b) die Zugabe eines oder mehrerer Polymere, die Stickstoff- und Kohlenstoffatome enthalten, oder eines oder mehrerer Monomere, die derartige Polymere bilden können,

(d) Bildung einer polymeren Beschichtung auf der Oberfläche der Plättchen,

5 (e) Isolieren der beschichteten Plättchen und

(f) Erhitzen der beschichteten Plättchen auf eine Temperatur von 100 bis 1000 °C in einer gashaltigen Atmosphäre.

10 Das Polymer kann ein Polypyrrol, ein Polyamid, ein Polyanilin, ein Polyurethan, ein Nitril-Kautschuk oder ein Melamin-Formaldehydharz, vorzugsweise ein Polyacrylnitril sein oder das Monomer ist ein Pyrrolderivat, ein Acrylnitril, ein Methacrylnitril, ein Crotonnitril, ein Acrylamid, ein Methacrylamid oder ein Crotonamid, vorzugsweise ein Acrylnitril, Methacrylnitril oder Crotonnitril, besonders bevorzugt ein Acrylnitril.

15 Vorzugsweise werden die Plättchen in Schritt (f) in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zunächst auf 100°C bis 300°C und dann in einer Inertgasatmosphäre auf 200 bis 1000°C erhitzt.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch Pigmente auf Basis der erfindungsgemässen Aluminiumplättchen, umfassend auf der gesamten Oberfläche der Aluminiumplättchen eine aus 60 bis 95 Gew.-% Kohlenstoff, 5 bis 25 Gew.-% Stickstoff und 0 bis 25 Gew.-% der Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel bestehende Schicht (F), wobei die Gewichtsprozentangaben sich auf das Gesamtgewicht der Schicht (F) beziehen.

25 Die Dicke der mit Stickstoff dotierten Kohlenstoffschicht beträgt im allgemeinen 10 bis 150 nm, vorzugsweise 30 bis 70 nm.

30 Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung der Pigmente auf Basis der erfindungsgemässen Aluminiumplättchen in Farben, Textilien (siehe beispielsweise EP 02405889), Tintenstrahldruck (siehe beispielsweise EP 02405888), Kosmetika (siehe beispielsweise EP 02405749), Druckfarben, Kunststoffen, Lacken, insbesondere im Autolack, in Glasuren für Keramiken und Gläser und im Sicherheitsdruck.

35 Werden die auf den Aluminiumkern befindlichen Schichten mittels PVD aufgebracht, so befinden sich diese Schichten nur auf den parallelen Flächen des Kerns, jedoch nicht auf

den Seitenflächen. Werden (weitere) Schichten nasschemisch aufgefällt, so bedecken sie die gesamte Oberfläche der Plättchen.

Die mit SiO_y beschichteten Aluminium-Flakes können grundsätzlich mittels einem Verfahren erhalten werden, das die folgenden Schritte umfasst (EP-B-990715):

- a) Aufdampfen eines Trennmittels auf einen Träger zur Erzeugung einer Trennmittelschicht,
- b) Aufdampfen einer SiO_y -Schicht auf die Trennmittelschicht,
- c) Aufdampfen einer Al-Schicht auf die SiO_y -Schicht,
- 10 d) Aufdampfen einer SiO_y -Schicht auf die Al-Schicht,
- e) Lösen der Trennmittelschicht in einem Lösungsmittel,
- f) Abtrennen der mit SiO_y beschichteten Aluminium-Flakes vom Lösungsmittel.

15 Die SiO_y -Schichten werden vorzugsweise aus einem Verdampfer aufgedampft, in welchem eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus Si und SiO_2 , SiO_y sowie Gemischen davon, vorliegt.

Durch das vorstehend genannte Verfahren sind mit SiO_y (bzw. SiO_2) beschichtete Aluminium-Flakes verfügbar, die hohe Planparallelität und definierte Dicke im Bereich von ± 10 , bevorzugt $\pm 5\%$ der durchschnittlichen Dicke und niedrige Reflektion aufweisen.

Die SiO_y -Schichten werden erhalten, indem ein vorzugsweise stöchiometrisches Gemisch aus feinem Silizium- und Quarzpulver (SiO_2) in einem Verdampfer, der beispielsweise in DE 4342574 C1 und in US-A-6,202,591 beschrieben ist, auf mehr als 1300°C im Hochvakuum erhitzt wird. Das Reaktionsprodukt ist Siliziummonoxidgas, das unter Vakuum direkt auf den vorbeilaufenden Träger gelenkt und dort als SiO kondensiert wird. Auch nicht-stöchiometrische Gemische können verwendet werden. Im Verdampfer liegt eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus Si und SiO_2 , SiO_y , sowie Gemischen davon, vor, wobei die Teilchengröße der miteinander reagierenden Substanzen (Si und SiO_2) zweckmäßig kleiner als 0,3 mm ist. Das Gewichtsverhältnis von Si zu SiO_2 liegt zweckmäßig im Bereich von 0,15:1 bis 0,75:1 (Gewichtsteile), vorzugsweise liegt ein stöchiometrisches Gemisch vor. Im Verdampfer vorhandenes SiO_y verdampft direkt. Si und SiO_2 reagieren bei einer Temperatur von mehr als 1300°C zu Siliziummonoxiddampf. Das auf dem Träger kondensierte Trennmittel kann ein Lack, ein in der US-B-6,398,999 beschriebenes thermoplastisches Polymer, wie Acryl- oder Styrolpolymere oder Gemische davon, ein in organischen Lösungsmitteln oder Wasser löslicher, im Vakuum verdampfbarer, organischer

- Stoff, wie Anthracen, Anthrachinon, Acetamidophenol, Acetylsalicylsäure, Camphersäureanhydrid, Benzimidazol, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, Biphenyl-2,2-dicarbonsäure, Bis(4-hydroxyphenyl)-sulfon, Dihydroxyanthrachinon, Hydantoin, 3-Hydroxybenzoesäure, 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure-monohydrat, 4-Hydroxycumarin, 7-Hydroxycumarin, 3-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Isophthalsäure, 4,4-Methylen-bis-3-hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Phthalimid und dessen Kaliumsalz, Phenolphthalein, Phenothiazin, Saccharin und seine Salzen, Tetraphenylmethan, Triphenylen, Triphenylmethanol oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Stoffe, sein. Bevorzugt ist das Trennmittel ein wasserlösliches, im Vakuum verdampfbare, anorganisches Salz (siehe beispielsweise DE 198 44 357), wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Lithiumfluorid, Calciumfluorid, Natriumaluminiumfluorid und Dinatriumtetraborat.
- Gewöhnlich wird Schritt e) bei einem Druck durchgeführt, der höher als der Druck in den Schritten a) und b) und niedriger als der Atmosphärendruck ist.
- Der bewegliche Träger weist vorzugsweise ein oder mehrere geschlossene Metallbänder mit oder ohne Polymer-Beschichtung oder ein oder mehrere Polyimid- oder Polyethylenterephthalatbänder auf. Der bewegliche Träger kann ferner ein oder mehrere um eine Achse rotierende Scheiben, Zylinder oder andere rotationssymmetrische Körper aufweisen.
- Die mit SiO_y beschichteten Aluminium-Flakes werden vom Lösemittel des Trennmittels vorzugsweise durch Auswaschen und nachfolgendes Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder Eindampfen getrennt. Die mit SiO_y beschichteten Aluminium-Flakes können ferner nach dem Auswaschen des im Lösemittel enthaltenen, gelösten Trennmittels zusammen mit dem Lösemittel eingefroren werden und nachfolgend einem Prozess der Gefriertrocknung unterzogen werden, wobei das Lösemittel durch Sublimation unterhalb des Tripelpunktes abgetrennt wird und die trockenen Flakes in Form von einzelnen planparallelen Körpern zurückbleiben.
- Das kondensierte Silizium-Suboxid entspricht der Formel SiO_y mit $0,95 \leq y \leq 1,8$, vorzugsweise mit etwa $1 \leq y \leq 1,5$, wobei y-Werte von weniger als 1 durch einen Siliziumüberschuss im Verdampfermaterial erzielt werden. Verdampftes SiO kondensiert, außer im Ultrahochvakuum, bei technischen Vakua von einigen 10^{-2} Pa immer als SiO_y mit $1 \leq y < 1,8$, insbesondere mit $1,1 < y < 1,5$, da durch Ausgasung von Oberflächen in Hochvakuumapparaturen immer noch Spuren von Wasserdampf vorhanden sind, welche mit dem reaktionsfreudigen SiO bei Verdampfungstemperatur reagieren.
- Im einzelnen werden auf einen an den Verdampfern unter einem Vakuum von $< 0,5$ Pa vorbeilaufenden Träger, der ein geschlossenes Metallband sein kann, nacheinander ein Salz, zum Beispiel NaCl , gefolgt von Schichten aus Siliziumsuboxid (SiO_y), Aluminium und

- SiO_y aufgedampft. Die aufgedampften Dicken von Salz liegen bei etwa 20 bis 100 nm, bevorzugt bei 30 bis 60 nm, die von SiO₂, je nach Einsatzzweck des Produktes bei 200 bis 500 nm, die von Aluminium bei 10 bis 100 nm. Auf seinem weiteren Weg läuft der bandförmige, zu einer Schleife geschlossene Träger durch dynamische Vakuumschleusen bekannter Bauart (vgl. US 6,270,840) in einen Bereich mit 1 bis 5×10^4 Pa, vorzugsweise 600 bis 10^9 Pa und insbesondere 10^3 bis 5×10^3 Pa Druck und taucht dort in ein Ablösebad ein. Dabei sollte die Temperatur des Lösungsmittels so gewählt werden, dass sein Dampfdruck im genannten Druckbereich liegt. Durch mechanische Unterstützung löst sich die Trennmittelschicht schnell auf und die Produktschicht zerfällt zu Flocken, die nun als Suspension im Lösungsmittel vorliegen. Auf seinem weiteren Weg wird das Band getrocknet und von noch anhaftenden Verunreinigungen befreit. Es läuft durch eine zweite Gruppe von dynamischen Vakuumschleusen zurück in den Bedampfungsraum, wo sich der Beschichtungsprozess mit Trennmittel und Produktschicht wiederholt.
- Die in beiden Fällen nun vorliegende Suspension aus Produktkörpern, Lösemittel und darin gelöstem Trennmittel wird nun nach bekannter Technik in einem weiteren Arbeitsgang getrennt. Hierzu wird der Produktkörper zuerst in der Flüssigkeit konzentriert und mehrmals mit frischem Lösemittel gespült, um das gelöste Trennmittel auszuwaschen. Danach wird durch Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder Eindampfen das Produkt, das als noch nasser Feststoff vorliegt, abgetrennt und getrocknet.
- Die Abtrennung der planparallelen Körper nach dem Auswaschen an Atmosphäre lässt sich schonend durchführen, indem die auf ca. 50% Festkörpergehalt aufkonzentrierte Suspension eingefroren wird und in bekannter Weise einer Gefriertrocknung bei etwa -10°C und 50 Pa Druck unterzogen wird. Zurück bleibt die trockene Substanz als Produkt, welches den Stufen der Weiterverarbeitung durch Beschichten oder chemische Umwandlung unterzogen werden kann.
- Statt eines geschlossenen Bandes ist es möglich, das Produkt unter Verwendung eines Rotationskörpers herzustellen, indem man die Schritte der Bedampfung mit Trennmittel und SiO_y, Al und SiO₂ dem Ablösen und Trocknen des Trägers nach DE-A-19952032 durchführt. Der Rotationskörper kann hierbei eine oder mehrere Scheiben, ein Zylinder oder ein sonstiger rotationssymmetrischer Körper sein.

Die Plättchen können anschliessend einer oxidativen Wärmebehandlung unterzogen werden. Die Plättchen werden beispielsweise als Schüttgut oder in einem Fließbett bei einer Temperatur von mehr als 200°C, vorzugsweise von mehr als 400°C und insbesondere 400-600°C, mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas durchströmt. Nach mehreren Stunden ist das SiO_y zu SiO₂ oxidiert.

Es ist weiterhin möglich, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbehandlung bzw. Nachbeschichtung kommen beispielsweise die in EP-A-1084198, DE-A-22 15 191, DE-A-31 51 354, DE-A-32 35 017 oder DE-A-33 34 598 in Frage.

Es kann gegebenenfalls eine SiO_2 -Schutzschicht aufgebracht werden, wofür das folgende Verfahren angewendet werden kann: Zu einer auf etwa 50-100°C, insbesondere 70-80°C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird eine Natronwasserglaslösung zudosiert. Durch gleichzeitige Zugabe von 10 %-iger Salzsäure wird der pH-Wert bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 6,5 bis 8,5 gehalten. Nach Zugabe der Wasserglaslösung wird noch 30 Minuten nachgerührt.

Die erfindungsgemässen Pigmente zeichnen sich durch eine sehr gleichmässige Dicke aus, wodurch eine sehr hohe Farbreinheit und Farbstärke erreicht wird.

Die erfindungsgemässen Pigmente sind für alle üblichen Zwecke verwendbar, beispielsweise zur Färbung von Textilien, Polymeren in der Masse, Lacken (inklusive Effektlacke, auch für den Automobilbereich), Glasuren für Keramiken und Gläser und Druckfarben (inklusive Sicherheitsdruck), oder auch zum Beispiel für Anwendungen in der Kosmetik und im Tintenstrahldruck. Diese Anwendungen sind aus Handbüchern bekannt, zum Beispiel "Industrielle Organische Pigmente" (W. Herbst und K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York, 2., vollständig überarbeitete Auflage, 1995).

Bei den erfindungsgemässen Pigmenten handelt es sich um Interferenzpigmente (Effektpigmente), die goniochromatisch sind und brillante, hochgesättigte (leuchtende) Farben ergeben. Sie eignen sich deshalb ganz besonders gut zur Kombination mit üblichen, transparenten Pigmenten, zum Beispiel mit organischen Pigmenten, wie beispielsweise Diketopyrrolopyrrolen, Chinacridonen, Dioxazinen, Perylenen, Isoindolinonen, usw. Das transparente Pigment kann dabei eine ähnliche Farbe wie das Effektpigment besitzen. Besonders interessante Kombinationseffekte ergeben sich aber in Analogie beispielsweise zu EP 388 932 oder EP 402 943, wenn die Farbe des transparenten Pigments und diejenige des Effektpigments komplementär sind.

Die erfindungsgemässen Pigmente können vorzüglich zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material verwendet werden.

Das hochmolekulare organische Material, zur Pigmentierung dessen die erfindungsgemässen Pigmente oder Pigmentzusammensetzungen verwendet werden können, kann

- natürlicher oder künstlicher Herkunft sein. Hochmolekulare organische Materialien weisen üblicherweise Molekulargewichte von zirka 10^3 bis 10^8 g/mol oder noch mehr auf. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Gummi oder Casein oder davon abgewandelte Naturstoffe, wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viscose, um
- 5 Celluloseether oder Ester, wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat oder Nitrocellulose handeln, insbesondere aber um vollsynthetische organische Polymere (Duroplaste und Thermoplaste), wie sie durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden. Aus der Klasse der Polymerisations-
- 10 harze seien in erster Linie Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyisobutylen, ferner substituierte Polyolefine, wie Polymerisate aus Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester oder Butadien, sowie Copolymerisate der erwähnten Monomeren, wie insbesondere ABS oder EVA, genannt.
- Aus der Reihe der Polyadditionsharze und Polykondensationsharze seien die
- 15 Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin, die sogenannten Aminoplaste, die als Lackharze verwendeten Polyester, und zwar sowohl gesättigte, wie zum Beispiel Alkydharze, als auch ungesättigte, wie beispielsweise Maleinatharze, ferner die linearen Polyester und Polyamide, Polyurethane oder Silikone genannt.
- 20 Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen, als plastische Massen oder Schmelzen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie zum Beispiel Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Harnstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze.
- 25 Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemässen Effektpigmente oder Effektpigmentzusammensetzungen als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden. Je nach Konditionierverfahren oder Applikationszweck kann es von Vorteil sein, dem Effektpigment gewisse Mengen an texturverbessernden Mitteln vor oder nach dem Konditionierprozess zuzufügen, sofern diese keine negative Wirkung bei der
- 30 Verwendung der Effektpigmente zur Färbung von hochmolekularen organischen Materialien, insbesondere Polyethylen, haben. Als solche kommen insbesondere Fettsäuren mit mindestens 18 C-Atomen, beispielsweise Stearin- oder Behensäure, oder deren Amide oder Metallsalze, insbesondere Mg-Salze, sowie Weichmacher, Wachse, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, Alkylphenole oder aliphatische Alkohole, wie Stearylalkohol
- 35 oder aliphatische 1,2-Dihydroxyverbindungen mit 8 bis 22 C-Atomen, wie 1,2-Dodecandiol, ferner modifizierte Kolophoniummaleinatharze oder Fumarsäurekolophoniumharze in

Betracht. Die texturverbessernden Mittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt, zugesetzt.

Die erfindungsgemässen Effektpigmente können in beliebiger färberisch wirksamer Menge dem zu pigmentierenden hochmolekularen organischen Material zugesetzt werden.

- 5 Zweckmässig ist eine pigmentierte Stoffzusammensetzung, enthaltend ein hochmolekulares organisches Material und von 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material, eines erfindungsgemässen Effektpigments. Vielfach können in der Praxis Konzentrationen von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere um zirka 10 Gew.-% verwendet werden.
- 10 Bei hohen Konzentrationen, zum Beispiel solchen über 30 Gew.-%, handelt es sich meist um Konzentrate („masterbatches“), welche als Farbmittel zur Erzeugung von Pigmentierungen mit niedrigerem Pigmentgehalt verwendet werden können. Die erfindungsgemässen Pigmente weisen dabei eine ausserordentlich tiefe Viskosität in üblichen Formulierungen auf, so dass diese gut verarbeitbar bleiben.
- 15 Zur Pigmentierung von organischen Materialien können die erfindungsgemässen Effektpigmente einzeln gebraucht werden. Es ist aber ebenfalls möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne oder Farbeffekte den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den erfindungsgemässen Effektpigmenten andere farbgebende Bestandteile wie Weiss-, Bunt-, Schwarz- oder Effektpigmente in beliebigen Mengen zuzufügen. Werden
- 20 Buntpigmente im Gemisch mit den erfindungsgemässen Effektpigmenten eingesetzt, so geschieht dies bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material. Eine besonders hohe Goniochromatizität besitzt die bevorzugte Kombination eines erfindungsgemässen Effektpigments mit einem Buntpigment anderer, insbesondere komplementärer Farbe, wobei Ausfärbungen des Effektpigments und
- 25 Ausfärbungen des Buntpigments bei einem Messwinkel von 10° einen Farbtonunterschied (ΔH^*) von 20 bis 340, insbesondere von 150 bis 210 aufweisen.
- Bevorzugt werden die erfindungsgemässen Effektpigmente mit transparenten Buntpigmenten kombiniert, wobei die transparenten Buntpigmente sowohl im gleichen Medium wie die erfindungsgemässen Effektpigmente als auch in einem benachbarten
- 30 Medium vorhanden sein können. Beispiel einer Anordnung, wo das Effektpigment und das Buntpigment mit Vorteil in benachbarten Medien vorliegen, ist eine mehrschichtige Effektlackierung.
- Die Pigmentierung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den erfindungsgemässen Pigmenten erfolgt beispielsweise derart, dass man ein solches Pigment,
- 35 gegebenenfalls in Form eines Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das pigmentierte Material wird hierauf

nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Giessen oder Spritzgiessen in die gewünschte endgültige Form gebracht. Alle in der Kunststoffindustrie üblichen Zusätze, wie beispielsweise Weichmacher, Füllstoffe oder Stabilisatoren, können in gebräuchlichen Mengen vor oder nach der Einverleibung des

5 Pigments in die Polymeren eingearbeitet werden. Insbesondere ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung Weichmacher, zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure, einzuverleiben.

10 Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die erfindungsgemässen Effektpigmente, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Zusatzstoffen wie beispielsweise Füllmitteln, anderen Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem gemeinsam organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf

15 alle Komponenten zusammenbringt.

Bei der Dispergierung eines erfindungsgemässen Effektpigments in das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material, sowie bei der Verarbeitung einer erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzung, werden bevorzugt Bedingungen eingehalten, unter welchen nur relativ schwache Scherkräfte auftauchen, so dass das Effektpigment nicht in kleinere

20 Bruchstücke zerteilt wird.

Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Lacken oder Druckfarben, bevorzugt in Lacken oder Druckfarben, besonders bevorzugt in Lacken, zeichnen sich durch vorzügliche Eigenschaften aus, insbesondere durch ausgesprochen hohe Sättigung, ausgezeichneten Echtheiten und hohe Goniochromatizität.

25 Handelt es sich beim zu pigmentierenden hochmolekularen Material um einen Lack, so handelt es sich insbesondere um einen Speziallack, ganz besonders bevorzugt um einen Automobillack.

Die erfindungsgemässen Effektpigmente eignen sich auch zum Schminken der Lippen oder der Haut und zum Färben der Haare oder der Nägel.

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein kosmetisches Präparat oder Zubereitung, enthaltend von 0,0001 bis 90 Gew.-% eines erfindungsgemässen Pigments, insbesondere Effektpigments, und von 10 bis 99,9999 % eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates oder der Zubereitung.

35 Bei diesen kosmetischen Präparaten oder Zubereitungen handelt es sich beispielsweise um Lippenstifte, Wangenschminke, Make up-Grundlagen, Nagellacke und Haarshampoos.

Die erfindungsgemässen Pigmente können einzeln oder auch als Mischungen eingesetzt werden. Es ist ausserdem auch möglich, erfindungsgemässe Pigmente zusammen mit anderen Pigmenten und/oder Farbstoffen, zum Beispiel in Kombinationen wie oben beschrieben oder wie in kosmetischen Präparaten bekannt, einzusetzen.

- 5 Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen das erfindungsgemässe Pigment in einer Menge zwischen 0,005 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präparates.

Als Trägermaterialien für die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen kommen die üblichen in derartigen Mitteln verwendeten Materialien in Frage.

- 10 Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zum Beispiel in Form von Stiften, Salben, Cremes, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern oder Lösungen vorliegen. Es handelt sich beispielsweise um Lippenstifte, Mascara-Präparate, Wangenschminken, Lidschatten, Make up-Grundlagen, Eyeliners, Pulver oder Nagellacke.

- 15 Wenn die Präparate in Form von Stiften, zum Beispiel Lippenstiften, Lidschatten, Wangenschminken oder Make up-Grundlagen vorliegen, so bestehen diese Präparate zu einem erheblichen Teil aus Fettkörpern, die aus einem oder mehreren Wachsen bestehen können, beispielsweise Ozokerit, Lanolin, Lanolinalkohol, hydriertes Lanolin, acetyliertes Lanolin, Lanolinwachs, Bienenwachs, Candellilawachs, mikrokristallines Wachs, Carnaubawachs, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Kakaobutter, Lanolinfettsäuren, Petrolatum, Vaseline, bei 25°C
- 20 feste Mono-, Di- oder Triglyceride oder -Festester, Silikonwachse, wie Methyloctadecan-oxy-polysiloxan und Poly(dimethylsiloxo)stearoxysiloxan, Stearinsäuremonoethanolamin, Colophan und Derivate davon, wie Glykolabietate und Glycerinabietate, bei 25°C feste hydrierte Öle, Zuckerglyceride und Oleate, Myristate, Lanolate, Stearate und Dihydroxystearate von Calcium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium.

- 25 Der Fettkörper kann auch aus einer Mischung aus mindestens einem Wachs und mindestens einem Öl bestehen, wobei in diesem Falle zum Beispiel die folgenden Öle in Betracht kommen: Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen, Süssmandelöl, Avocadoöl, Calophyllumöl, Rizinusöl, Sesamöl, Jojobaöl, Mineralöle mit einem Siedepunkt zwischen zirka 310 und 410°C, Silikonöle, wie Dimethylpolysiloxan, Linolalkohol, Linolenalkohol,
- 30 Oleylalkohol, Getreidekeimöle, wie Weizenkeimöl, Isopropylalanolat, Isopropylpalmitat, Isopropylmyristat, Butylmyristat, Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Butylstearat, Decyloleat, Acetyl-glyceride, Octanoate und Decanoate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von Glykol und Glycerin, Rizinoate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von Cetylalkohol, Isostearylalkohol, Isocetylalanolat, Isopropyladipat, Hexyllaurat und
- 35 Octyldodecanol.

Die Fettkörper in diesen Präparaten in Form von Stiften können allgemein bis zu 99,91 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Präparats ausmachen.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, wie zum Beispiel Glykole, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Monoalkanolamide, ungefärbte polymere, anorganische oder organische Füllstoffe, Konservierungsmittel, UV-Filter oder andere in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe und Additive,

Es handelt sich beispielsweise um ein natürliches oder ein synthetisches oder ein partialsynthetisches Di- oder Triglycerid, ein Mineralöl, ein Silikonöl, ein Wachs, einen Fettalkohol, einen Guerbet-Alkohol oder dessen Ester, einen lipophilen funktionellen kosmetischen Wirkstoff einschliesslich Sonnenschutzfilter oder eine Mischung dieser Stoffe.

Ein für die Hautkosmetik geeigneter lipophiler funktioneller kosmetischer Wirkstoff, eine Wirkstoffzusammensetzung oder ein Wirkstoffextrakt ist ein Inhaltsstoff oder ein Gemisch von Inhaltsstoffen, welches für die dermale oder topische Verabreichung zugelassen ist.

Beispielhaft seien aufgeführt:

- Wirkstoffe, die eine reinigende Wirkung an der Hautoberfläche und den Haaren bewirken. Hierzu zählen alle Substanzen, die der Hautreinigung dienen, wie Öle, Seifen, Syndets und feste Stoffe;
- Wirkstoffe mit deodorierender und schweisshemmender Wirkung: hierzu zählen Antiperspirantien auf Basis von Aluminium- oder Zinksalzen, Deodorantien, die bakterizide, bzw. bakteriostatische deodorierende Substanzen, wie zum Beispiel Triclosan, Hexachlorophen, Alkohole und kationaktive Substanzen enthalten, wie zum Beispiel quaternäre Ammoniumsalze und Geruchsabsorber, wie zum Beispiel ®Grillocin (Kombination von Zinkrizinoleat und verschiedenen Zusätzen) oder Triethylzitat, gegebenenfalls in Kombination mit einem Antioxidans, wie zum Beispiel Butylhydroxytoluol) oder Ionenaustauschharze;
- Wirkstoffe, die einen Schutz gegen Sonnenlicht bieten (UV-Filter): geeignete Wirkstoffe sind Filtersubstanzen ("sunscreens"), die UV-Strahlung aus dem Sonnenlicht absorbieren und in Wärme umwandeln können. Je nach der gewünschten Wirkung sind folgende Lichtschutzmittel bevorzugt: Lichtschutzmittel, die selektiv Sonnenbrand erzeugende energiereiche UV-Strahlung im Bereich von zirka 280 bis 315 nm absorbieren (UV-B-Absorber) und den längerwelligen Bereich von zum Beispiel 315 bis 400 nm (UV-A-Bereich) transmittieren, sowie Lichtschutzmittel, welche nur die längerwellige Strahlung des UV-A-Bereichs von 315 bis 400 nm absorbieren (UV-A-Absorber).

Geeignete Lichtschutzmittel sind zum Beispiel organische UV-Absorber aus der Klasse der p-Aminobenzoesäurederivate, Salicylsäurederivate, Benzophenonderivate, Dibenzoylmethanderivate, Diphenylacrylatderivate, Benzofuranderivate, polymere UV-Absorber, enthaltend eine oder mehrere silicium-organische Reste, Zimtsäurederivate, Campherderivate, Trianilino-s-triazinderivate, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, Menthyl-Anthranilate, Benzotriazolderivate, und/oder ein anorganisches Mikropigment ausgewählt aus mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid umhülltem TiO_2 , Zinkoxid oder Glimmer.

- Wirkstoffe gegen Insekten ("repellents") sind Mittel, die verhindern sollen, dass Insekten die Haut berühren und dort aktiv werden. Sie vertreiben die Tiere und verdampfen langsam. Am häufigsten verwendeter Repellent ist Dethyltolulamid (DEET). Weitere gebräuchliche Repellentien sind beispielweise in "Pflegekosmetik" (W. Raab und U. Kindl, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York 1991) auf Seite 161 zu finden.
- Wirkstoffe zum Schutz gegen chemische und mechanische Einwirkungen: dazu gehören alle Stoffe, die eine Barriere zwischen der Haut und der äusseren Noxe bilden, wie zum Beispiel Paraffinöle, Silikonöle, Pflanzenöle, PCL-Produkte und Lanolin zum Schutz gegen wässrige Lösungen, Filmbildner, wie Natriumalginat, Triethanolaminalginat, Polyacrylate, Polyvinylalkohol oder Zelluloseether gegen die Einwirkung organischer Lösungsmittel, oder Substanzen auf der Grundlage von Mineralölen, Pflanzenölen oder Silikonölen als "Schmiermittel" gegen starke mechanische Beanspruchungen der Haut;
- Feuchthaltesubstanzen: als Feuchthaltereulatoren ("moisturizer") finden zum Beispiel folgende Stoffe Verwendung: Natriumlactat, Harnstoff, Alkohole, Sorbit, Glycerin, Propylenglykol, Kollagen, Elastin oder Hyaluronsäure;
- Wirkstoffe mit keratoplastischem Effekt: Benzoylperoxid, Retinsäure, kolloidaler Schwefel und Resorcin;
- Antimikrobielle Mittel, wie zum Beispiel Triclosan oder quaternäre Ammoniumverbindungen;
- Dermal applizierbare ölige oder öllösliche Vitamine oder Vitaminderivate: zum Beispiel Vitamin A (Retinol in Form der freien Säure oder ihrer Derivate), Panthenol, Pantothenensäure, Folsäure, und Kombinationen davon, Vitamin E (Tocopherol), F; essentielle Fettsäuren; oder Niacinamid (Nicotinsäureamid);
- Placentaextrakte auf Vitaminbasis: Wirkstoffzusammensetzungen vor allem mit Vitamin A, C, E, B₁, B₂, B₆, B₁₂, Folsäure und Biotin, Aminosäuren und Fermenten sowie Verbindungen der Spurenelemente Magnesium, Silicium, Phosphor, Calcium, Mangan, Eisen oder Kupfer.

- Skin Repair Komplexe: erhältlich aus inaktivierten und desintegrierten Kulturen von Bakterien der Bifidusgruppe;
 - Pflanzen und Pflanzenextrakte: wie zum Beispiel Arnika, Aloe, Bartflechte, Efeu, Brennessel, Ginseng, Henna, Kamille, Ringelblume, Rosmarin, Salbei, Schachtelhalm oder Thymian;
 - Tierische Extrakte: wie zum Beispiel Gelée royale, Propolis, Proteine oder Thymusextrakte;
 - dermal applizierbare kosmetische Öle: Neutralöle vom Typ Miglyol 812, Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Babassuöl, Baumwollsaamenöl, Borretschöl, Distelöl, Erdnussöl, Gamma-Oryzanol, Hagebuttenkernöl, Hanföl, Haselnussöl, Johannisbeersamenöl, Jojobaöl, Kirschkerneöl, Lachsöl, Leinöl, Maiskeimöl, Makadamianussöl, Mandelöl, Nachtkerzenöl, Nerzöl, Olivenöl, Pekannussöl, Pfirsichkerneöl, Pistazienkerneöl, Rapsöl, Reiskeimöl, Rizinusöl, Safloröl, Sesamöl, Sojaöl, Sonnenblumennöl, Teebaumöl, Traubenkerneöl oder Weizenkeimöl.
- Die Präparate in Form von Stiften sind vorzugsweise wasserfrei, können jedoch in bestimmten Fällen eine gewisse Menge Wasser enthalten, die im allgemeinen jedoch 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates, nicht übersteigt.
- Wenn die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen in Form von halbfesten Produkten, d.h. als Salben oder Cremes, vorliegen, können sie ebenfalls wasserfrei oder wässrig sein. Es handelt sich beispielsweise um Mascaras, Eyeliner, Make up-Grundlagen, Wangenschminken, Lidschatten oder Mittel zur Behandlung von Augenringen.
- Wenn diese Salben oder Cremes andererseits wässrig sind, handelt es sich insbesondere um Emulsionen des Wasser-in-Öl-Typs oder des Öl-in-Wasser-Typs, die abgesehen von dem Pigment 1 bis 98,8 Gew.-% der Fettphase, 1 bis 98,8 Gew.-% der wässrigen Phase und 0,2 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels enthalten.
- Auch diese Salben und Cremes können weitere übliche Zusätze enthalten, wie z. B. Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Gelbildner, UV-Filter, Farbstoffe, Pigmente, Perlglanzmittel, ungefärbte Polymere sowie anorganische oder organische Füllstoffe.
- Wenn die Präparate in Form eines Puders vorliegen, bestehen sie im wesentlichen aus einem mineralischen bzw. anorganischen oder organischen Füllstoff, wie zum Beispiel Talkum, Kaolin, Stärke, Polyethylenpulver oder Polyamidpulver, sowie Hilfsstoffen wie Bindemitteln, Farbstoffen usw.
- Solche Präparate können ebenfalls verschiedene in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe enthalten, wie Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel usw.

Wenn es sich bei den erfindungsgemässen kosmetischen Präparaten und Zubereitungen um Nagellacke handelt, so bestehen sie im wesentlichen aus Nitrocellulose und einem natürlichen oder synthetischen Polymer in Form einer Lösung in einem Lösungsmittelsystem, wobei diese Lösung gegebenenfalls andere Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Perlglanzmittel, enthält.

Bei dieser Ausführungsform liegt das gefärbte Polymer in einem Anteil zwischen zirka 0,1 und 5 Gew.-% vor.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können auch zum Färben von Haaren verwendet werden, wobei sie in diesem Fall in Form von Shampoos, Cremes oder Gelen eingesetzt werden, die aus den in der Kosmetikindustrie üblichen Grundstoffen aufgebaut sind, und ein erfindungsgemässes Pigment enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen erfolgt auf übliche Weise, beispielsweise durch Vermischen oder Verrühren der Komponenten, gegebenenfalls unter Erwärmen, so dass die Mischungen schmelzen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne deren Umfang einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1

Eine Schicht aus etwa 50 nm NaCl wird in einer Vakuumkammer bei einem Druck kleiner als etwa 10^{-2} Pa auf einen metallischen Träger aufgedampft. Anschliessend werden bei dem gleichen Druck nacheinander folgende Materialien aufgedampft: SiO, Al und SiO, wodurch auf dem Metallband ein Film mit dem folgenden Schichtaufbau erzeugt wird:

SiO (270 nm)/Al (40 nm)/SiO (270 nm)

Anschliessend wird das Trennmittel in Wasser aufgelöst, wobei sich Flocken vom Substrat ablösen. Die erhaltene Suspension wird bei Atmosphärendruck durch Filtrieren konzentriert und mehrmals mit entionisiertem Wasser durchspült, um vorliegende Na^+ - und Cl^- -Ionen zu entfernen. Nach dem Trocknen werden mit SiO beschichtete Aluminiumflakes erhalten, die glänzende metallisierte Farben zeigen und helleres Aussehen und höhere Brillanz im Vergleich mit den aus dem Stand der Technik bekannten Aluminiumplättchen aufweisen.

Zur Erhöhung der Wetterechtheit bzw. Lichtechtheit können die Pigmente als Schüttgut während zwei Stunden in einem Ofen, welcher mit auf 200°C erhitzter Luft durchströmt wird, auf 200°C erhitzt werden.

Patentansprüche

1. Aluminiumplättchen, umfassend
(A1) eine aus SiO_y bestehende Schicht,
5 (B) eine aus Aluminium bestehende Schicht auf der Schicht (A1) und
(A2) eine aus SiO_y bestehende Schicht auf der Schicht (B), wobei
 $0,95 \leq y \leq 1,8$.
2. Aluminiumplättchen nach Anspruch 1, umfassend
10 (C1) eine aus SiO_2 bestehende Schicht,
(A1) eine aus SiO_y bestehende Schicht auf der Schicht (C1),
(B) eine aus Aluminium bestehende Schicht auf der Schicht (A1),
(A2) eine aus SiO_y bestehende Schicht auf der Schicht (B) und
(C2) eine aus SiO_2 bestehende Schicht auf der Schicht (A2), wobei
15 $0,95 \leq y \leq 1,8$.
3. Aluminiumplättchen, umfassend
(D1) eine aus SiO_2 bestehende Schicht,
(B) eine aus Aluminium bestehende Schicht auf der Schicht (D1) und
20 (D2) eine aus SiO_2 bestehende Schicht auf der Schicht (B), wobei die Schichtdicke der
 SiO_2 -Schicht 200 bis 500 nm beträgt.
4. Aluminiumplättchen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Schichtdicke der aus
Aluminium bestehenden Schicht (A) 10 bis 100 nm, vorzugsweise 30 bis 50 nm
25 beträgt.
5. Aluminiumplättchen nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Schichtdicke der aus SiO_y
bestehenden Schichten (A1) und (A2) bzw. die Schichtdicke der aus SiO_2 bestehenden
Schichten (D1) und (D2) bzw. die Schichtdicke der aus SiO_y bestehenden Schicht (A1)
30 und der aus SiO_2 bestehenden Schicht (C1) bzw. die Schichtdicke der aus SiO_y
bestehenden Schicht (A2) und der aus SiO_2 bestehenden Schicht (C2) 200 bis 350 nm,
vorzugsweise 250 bis 300 nm beträgt.
6. Pigment auf Basis der Aluminiumplättchen nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5,
35 umfassend auf der Schicht (A1) und (A2) bzw. auf der Schicht (C1) und (C2) oder auf

der gesamten Oberfläche der Aluminiumplättchen eine aus Kohlenstoff, vorzugsweise diamantartigen Kohlenstoff, bestehende Schicht (E).

- 5 7. Pigment auf Basis der Aluminiumplättchen nach einem der Ansprüche 3 bis 5, umfassend auf der Schicht (D1) und (D2) oder auf der gesamten Oberfläche der Aluminiumplättchen eine aus Kohlenstoff, vorzugsweise diamantartigen Kohlenstoff, bestehende Schicht (E).
- 10 8. Pigment auf Basis der Aluminiumplättchen nach einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5, umfassend auf der gesamten Oberfläche der Aluminiumplättchen eine aus 60 bis 95 Gew.-% Kohlenstoff, 5 bis 25 Gew.-% Stickstoff und 0 bis 25 Gew.-% der Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel bestehende Schicht (F), wobei die Gewichtsprozentangaben sich auf das Gesamtgewicht der Schicht (F) beziehen.
- 15 9. Pigment auf Basis der Aluminiumplättchen nach einem der Ansprüche 3 bis 5, umfassend auf der gesamten Oberfläche der Aluminiumplättchen eine aus 60 bis 95 Gew.-% Kohlenstoff, 5 bis 25 Gew.-% Stickstoff und 0 bis 25 Gew.-% der Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel bestehende Schicht (F), wobei die Gewichtsprozentangaben sich auf das Gesamtgewicht der Schicht (F) beziehen.
- 20 10. Pigment nach einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei die Schichtdicke der Schicht (E1), (E2) bzw. (F) 10 bis 150 nm, vorzugsweise 30 bis 70 nm beträgt.
- 25 11. Verwendung der Aluminiumplättchen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in Farben, elektrostatischen Beschichtungen, im Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, in Glasuren für Keramiken und Gläser und im Sicherheitsdruck.
- 30 12. Zusammensetzung, enthaltend ein Aluminiumplättchen nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 35 13. Verwendung der Pigmente nach einem der Ansprüche 6 bis 10 in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Kunststoffen, Druckfarben, in Glasuren für Keramiken und Gläser und im Sicherheitsdruck
14. Zusammensetzung, enthaltend ein Pigment nach einem der Ansprüche 6 bis 10.

Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung betrifft Aluminiumplättchen, umfassend

(A1) eine aus SiO_y bzw. SiO_2 bestehende Schicht,

(B) eine aus Aluminium bestehende Schicht auf der Schicht (A1) und

- 5 (A2) eine aus SiO_y bzw. SiO_2 bestehende Schicht auf der Schicht (B), wobei
 $0,95 \leq y \leq 1,8$, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Farben,
elektrostatischen Beschichtungen, im Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Druckfarben,
Kunststoffen, in Glasuren für Keramiken und Gläser, im Sicherheitsdruck und zur Herstellung
von Interferenz-Pigmenten.

PCT/EP2003/050914



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.